

Оценим интеграл по  $\epsilon$ , предположив, что  $\epsilon_c - \epsilon_F \gg kT$ . В этом случае фермиевскую функцию распределения можно аппроксимировать экспонентой  $n_F(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon - \epsilon_F)}$ . В результате интегрирования по  $\epsilon$  получим выражение для тока:

$$i_{ce} = \frac{eN}{S\beta} \int d\theta \rho(\epsilon^*) e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)(1-\theta)} \frac{\beta e^{\beta F_c^{(i)}}}{i\hbar} \times \\ \times Sp \{ e^{-\beta(1-\theta)H_c^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\theta H^{(l)}} L(\epsilon^*) \} \frac{1}{1-\theta}. \quad (6)$$

Сравнивая эту формулу с аналогичной для металлического электрода [1], видим, что между ними имеются некоторые различия. Поскольку для полупроводникового электрода основной вклад в ток дают электроны вблизи дна зоны проводимости с энергией  $\epsilon_c$ , то в формуле (6) по сравнению с формулой (6) работы [1] фигурирует гамильтониан  $H_c^{(i)}$  и свободная энергия  $F_c^{(i)}$  вместо  $H_F^{(i)}$  и  $F_F^{(i)}$ . Кроме того, возник множитель  $e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)} \approx n(\epsilon_c)$ , связанный с уменьшением концентрации электронов проводимости вблизи контакта. И наконец вместо  $\sin(\pi\theta)$  в формуле (6) фигурирует  $\pi(1-\theta)$ . Это связано с тем, что для полупроводникового электрода перевальная точка  $\theta^*$  близка к 1.

На основании приведенной аналогии нетрудно написать окончательное выражение для электронной компоненты катодного тока:

$$i_c = \int dx d\psi C_0(x, \psi) \sqrt{\frac{2\pi}{|\varphi''(\theta)|} \frac{e\rho^* |L^*(x, \psi)|^2}{\hbar [1 - \theta^*(e\eta)]}} n(\epsilon_c) \exp\{-\beta\theta^*(e\eta) \times \\ \times [e\eta + \Delta F^{(m)}(x, \psi + \Delta J_{c0}) - \psi^{(m)}(x, \psi, \theta^*(e\eta)) - \psi^{(v)}(\theta^*(e\eta))]\}, \quad (7)$$

где

$$\varphi(\theta) = \ln(1 - \theta) + \psi^{(m)}(\theta) + \psi^{(v)}(\theta), \quad (8)$$

а перевальная точка  $\theta^*$  определяется из уравнения

$$-\frac{1}{1-\theta} + \beta[\Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{c0} + e\eta] + \frac{d\psi^{(m)}(\theta)}{d\theta} + \frac{d\psi^{(v)}(\theta)}{d\theta} = 0. \quad (9)$$

Дальнейший анализ выражения для катодной ветви поляризационной кривой связан с конкретизацией микроструктуры плотного слоя.

1. Теория элементарного акта электронно-адиабатических электрохимических процессов на металлических электродах / А. В. Городынский, В. Г. Двали, Р. Р. Догондзе, Г. А. Марсагишвили. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 836—838.
2. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Электрохимия. — М.: ВИНТИ, 1969. — 150 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 06.08.82

УДК 531.138

## МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ ОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС В УСЛОВИЯХ ПОЛЯРОГРАФИИ

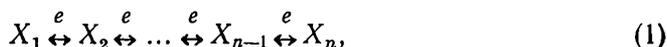
О. И. Бойко, Р. В. Чернов

Одним из важных факторов, влияющих на электроосаждение поливалентных металлов является образование соединений промежуточной валентности. В зависимости от термодинамической устойчивости или скорости распада промежуточных форм их образование может приво-

дить как к появлению соответствующих волн, так и к искажению формы полярографической кривой.

Количественная оценка влияния стабильности промежуточных соединений на вид полярографической кривой для двухэлектронного процесса дана в работах [1, 2]. В них показано, что характерные искажения начинают наблюдаться при некотором определенном значении константы равновесия реакции диспропорционирования низших соединений. Мы не нашли в литературе описания электрохимической реакции, когда принимают участие последовательно три и более электронов.

В общем случае многоэлектронный обратимый электродный процесс может быть представлен следующей схемой:



где  $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$  — электроактивные частицы, способные восстанавливаться при различных потенциалах. Равновесия между  $X_i$  можно выразить через константы диспропорционирования  $K_i$ , которые будут служить критерием устойчивости данной промежуточной формы. При этом предполагается, что  $K_i$  имеет конечную величину, отличную от нуля:

$$K_1 = \frac{X_2^2}{X_1 X_3}, \quad K_2 = \frac{X_3^2}{X_2 X_4}, \quad \dots, \quad K_{n-2} = \frac{X_{n-1}^2}{X_{n-2} X_n}. \quad (2)$$

По аналогии с двухэлектронным процессом [2, 3] для  $N$ -электронной электродной реакции выражения предельного тока  $i_d$  и тока в любой точке полярографической волны  $i_0$  при условии эквивалентности коэффициентов диффузии всех форм и наличия в объеме раствора только формы  $X_1$  можно записать в следующем виде:

$$i_d = Ng(x_1 + x_2 + \dots + x_n) = Ng \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3)$$

$$i_0 = g[x_2 + 2x_3 + 3x_4 + \dots + (n-1)x_n] = g \sum_{i=1}^n (i-1)x_i, \quad (4)$$

где  $x_i$  — поверхностные концентрации  $X_i$ ,  $g$  — константа.

Зависимость потенциала от отношений поверхностных концентраций (уравнения Нернста) может быть выражена так:

$$\begin{aligned} \frac{x_1}{x_2} &= \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2}^I)\right], \\ \frac{x_2}{x_3} &= \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2}^{II})\right], \\ &\dots \\ \frac{x_{n-1}}{x_n} &= \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2}^{n-1})\right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следует, что отношение  $x_1/x_n$  равно

$$\frac{x_1}{x_n} = \exp\left[\frac{NF}{RT}\left(E - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{1/2}^i\right)\right] = P, \quad (6)$$

где  $N=n-1$  ( $N$  — количество электронов, принимающих участие в электродной реакции).

Выразив  $x_i$  через константы диспропорционирования  $K_i$  и  $P$  и подставив их значения в уравнения (3) и (4), можно найти общее выражение, связывающее отношение  $\frac{i_0}{i_d}$  с  $K_i$  и  $P$ :

$$\frac{i_0}{i_d} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\sum_{j=1}^N j \cdot \frac{\prod_{i=1}^N K_i^{j(N-i)/N}}{P^{j/N} \prod_{i=1}^j K_i^{j-i}}}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{\prod_{i=1}^N K_i^{j(N-i)/N}}{P^{j/N} \prod_{i=1}^j K_i^{j-i}}} \quad (7)$$

При  $N=2$  выражение (7) сводится к уравнению, полученному в работе [1] для двухэлектронного процесса, при образовании, соответственно, одного промежуточного соединения:

$$\frac{i_0}{i_d} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2 + K^{1/2} P^{1/2}}{1 + P + K^{1/2} P^{1/2}} \quad (8)$$

В работе [4] при обсуждении роли соединений низших валентностей в процессах химического восстановления окислов металлов указывается, что в отличие от высших окислов, термодинамическая прочность которых с ростом температуры падает, устойчивость многих субокислов, наоборот, повышается. По-видимому, данные свойства можно распространить и на другие классы соединений. Поэтому наши дальнейшие рассуждения и выводы в большей степени будут относиться к области высокотемпературной электрохимической кинетики, а именно, к расплавленным электролитам.

В качестве примера рассмотрим случай четырехэлектронного процесса, что представляет интерес для изучения кинетики катодного восстановления элементов четвертой группы.

Уравнение (7) при  $N=4$  приобретает следующий вид:

$$Z = \frac{i_0}{i_d} = \frac{1}{4} \times \frac{4 + K_1^{3/4} K_2^{1/2} K_3^{1/4} P^{3/4} + 2K_1^{1/2} K_2 K_3^{1/2} P^{1/2} + 3K_1^{1/4} K_2^{1/2} K_3^{3/4} P^{1/4}}{1 + P + K_1^{3/4} K_2^{1/2} K_3^{1/4} P^{3/4} + K_1^{1/2} K_2 K_3^{1/2} P^{1/2} + K_1^{1/4} K_2^{1/2} K_3^{3/4} P^{1/4}} \quad (9)$$

Как следует из зависимости (9), при  $K_1, K_2, K_3 \rightarrow 0$  и конечных значениях  $P$  величина  $Z = \frac{1}{1+P}$  (уравнение Гейровского—Ильковича), что соответствует одностадийному четырехэлектронному процессу (рис. 1, кривая 1). Расчеты по уравнению (9) были выполнены с применением ЭВМ МИР-2. На рис. 1 приведены зависимости  $Z(\ln P)$  при  $K_1 = K_2 = K_3 = K$  в интервале  $10^{-4} \leq K \leq 10^4$ . Полярографическая кривая 1 получена при значениях  $K = 10^{-4}$  и  $10^{-2}$ . В этом случае зависимость  $Z(\ln P)$  практически не отличается от одностадийной четырехэлектронной волны. С увеличением констант диспропорционирования (кривые 2, 3 для  $K=1$  и  $10$  соответственно) наклон зависимостей уменьшается, однако перегибов еще не наблюдается. Анализ кривой 2 ( $K=1$ ) в координатах  $\ln \left(\frac{1}{Z} - 1\right) - \ln P$  показывает, что наклон зависимости в прямолинейной области соответствует  $\sim N=2$ . Подобное

расхождение с ожидаемым наклоном обычно относили к активационной поляризации (замедленности стадии разряда) и вводили кинетический коэффициент переноса  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ), имеющего для многоэлектронного процесса не вполне ясный физический смысл. В нашем случае процесс обратим по определению. Поэтому при экспериментальном изучении электродных процессов заключение о необратимости

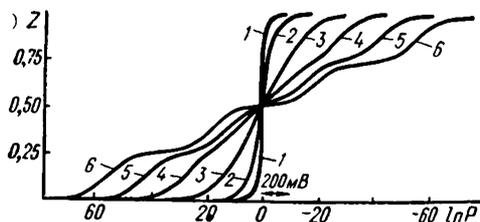


Рис. 1. Зависимости  $Z(\ln P)$  при  $K_1=K_2=K_3=K$ .

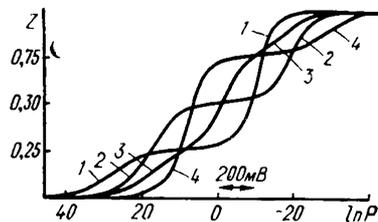


Рис. 2. Зависимости  $Z(\ln P)$  при различных значениях констант диспропорционирования промежуточных форм.

электрохимической реакции на основании уменьшения наклона полярографической кривой относительно ожидаемого нуждается в дополнительных доказательствах.

Заметные искажения кривой появляются в интервале значений констант диспропорционирования  $10 < K < 10^3$ . Кривая 4 соответствует случаю, когда  $K=10^2$ , и кривая 5— $K=10^3$ . Полное разделение на одноэлектронные волны достигается при  $K=10^4$  (кривая 6). Величины констант равновесия, при которых начинают проявляться искажения кривых, совпадают с данными работ [1, 5] для двухэлектронного процесса в условиях полярографии и хронопотенциометрии соответственно.

С возрастанием термодинамической устойчивости промежуточных форм расширяется область потенциалов разряда, которая, как видно из рис. 1, в выбранном интервале  $0,01 \leq Z \leq 0,99$  (значения  $\ln P$  вычислены для  $700^\circ$ ) при  $K=10^{-4}$  составляет  $\sim 0,2$  В, а при  $K=10^4$  увеличивается до  $\sim 2,9$  В. Последняя величина близка к напряжению разложения галогенидов щелочных металлов [6]. Очевидно, что для пяти- и шестиэлектронного процессов, в случае образования стабильных промежуточных форм, указанная область потенциалов еще более расширится и соответственно увеличится тенденция к взаимодействию между разряжающимися промежуточными соединениями и молекулами растворителя. Это также должно влиять на ход полярографической кривой, причем, по-видимому, тем больше, чем выше степень окисления разряжающегося элемента и устойчивее его соединения низшей валентности.

Проведенный выше анализ относился к частному случаю, когда константы равновесия были равны.

Представляло интерес рассмотреть ход зависимостей  $Z(\ln P)$  при образовании промежуточных соединений с различной термодинамической устойчивостью их. Некоторые примеры полярограмм для различных значений констант приведены на рис. 2. Кривые 1 и 4 соответствуют случаю, когда первое ( $K_1=10^4$ ,  $K_2=1$ ,  $K_3=1$ ) или третье ( $K_1=1$ ,  $K_2=1$ ,  $K_3=10^4$ ) промежуточное соединение более устойчивое, чем два других. При этом на каждой кривой наблюдается по две волны — одно- и трех- и трех- и одноэлектронная соответственно.

При образовании средней формы более устойчивой, чем две другие ( $K_1=1$ ,  $K_2=10^4$ ,  $K_3=1$ ) полярографическая кривая характеризуется двумя двухэлектронными волнами (кривая 2). И, наконец, при значении констант  $K_1=10^2$ ,  $K_2=1$ ,  $K_3=10^2$  (кривая 3), то есть для случая, когда средняя форма менее устойчивая, наблюдаются три волны: пер-

вая и третья — одноэлектронные, вторая — двухэлектронная. Следует отметить, что термины «одноэлектронная» и т. д. носят приближенный характер, так как вследствие наложения волн они более или менее искажены.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что, если при изучении реального N-электронного процесса в условиях полярографии наблюдаются, например, две L- и (N—L)-электронные волны, то это еще не означает, что протекает двухстадийный процесс с переносом L- и (N—L)-электронов на каждой из них. Вероятнее всего, процесс осуществляется через N одноэлектронных стадий, поскольку одновременный перенос даже двух электронов в одном элементарном акте с позиций современной теории представить довольно сложно [7].

Применение полярографического метода в случае образования нестабильных промежуточных форм не может дать исчерпывающей информации о процессе.

На наш взгляд, окончательный вывод о реальной кинетической схеме можно сделать, используя комплекс релаксационных методов. Для этого необходимы дальнейшие теоретические исследования многоэлектронных электродных процессов для случая неустановившихся равновесий химических и электрохимических стадий.

1. *Bradička R.* Die zweistufige reversible Elektroreduktion unter entstehung von Semichinonen und ihren Dimeren an der Quecksilbertropfenelektrode.— *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, N 4, S. 314—326.
2. *Vlček A. A.* Relations between the electronic structure and polarographic behavior of inorganic depolarizers. III. Electrode processes involving unstable intermediates.— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1957, **22**, N 6, p. 1736—1746.
3. *Ružic I.* Logarithmic analysis of two overlapping d. c. polarographic waves. II. Multistep electrode reaction.— *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, N 1, p. 144—147.
4. *Взаимодействие окислов металлов с углеродом* / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, С. Б. Шеболдаев.— М.: *Металлургия*, 1976.—359 с.
5. *Андрийко А. А., Чернов Р. В.* К теории хронопотенциометрии многоэлектронных электрохимических реакций.— *Укр. хим. журн.*, 1980, **46**, № 12, с. 1257—1264.
6. *Делимарский Ю. К.* Электрохимия ионных расплавов.— М.: *Металлургия*, 1978.—248 с.
7. *Воротынцев М. А., Кузнецов А. М.* К теории электрохимических реакций с переносом нескольких электронов.— *Электрохимия*, 1970, **6**, № 2, с. 208—211.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 04.02.83

УДК 541.135.6

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ $\text{MoO}_4^{2-}$ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

**В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, Н. Н. Ускова, Г. С. Семенова**

Реализация практически важных процессов электролитического получения покрытий молибдена или вольфрама либо из соответствующего металла требует знания кинетики и механизма процессов, протекающих на аноде.

Исследованию анодного процесса в молибдат- и вольфраматсодержащих расплавах на молибденовых и вольфрамовых электродах посвящены работы [1, 2]. Анодные процессы на инертном электроде в таких системах не исследованы. Поэтому нами изучены анодные процессы на электродах из стеклоуглерода СУ-2500 в молибдатсодержащих расплавах в условиях изменяющихся кислотно-основных свойств электролита.